

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-067451

(43)Date of publication of application : 09.03.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
G09F 9/30  
H05B 33/22

(21)Application number : 09-223958

(71)Applicant :

IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1997

(72)Inventor :

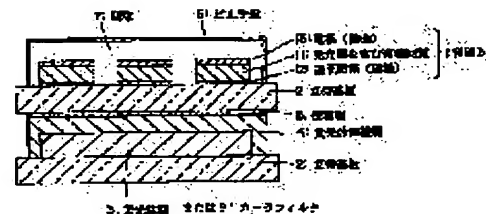
SUZUKI ICHIRO  
MATSUURA MASAHIRO  
HOSOKAWA CHISHIO

## (54) ORGANIC EL LUMINOUS UNIT AND MULTI-COLOR LUMINOUS UNIT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic EL luminous unit with high brightness, high efficiency, and a long life and to provide a multi-color luminous unit.

**SOLUTION:** This organic EL luminous unit is provided with a supporting substrate 2, organic EL elements each of which comprises two electrodes 12, 13 and an organic layer 11 having at least an luminescent layer 11 and sandwiched between the electrodes 12, 13, and a phosphor layer 3 which absorbs the luminescence emitted out of the organic EL elements. In this case, each of the organic EL elements 1 emits blue green color luminescence with 90 nm or longer half-width of luminescence spectrum and the phosphor layer 3 emits red color type fluorescence.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-67451

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 5 B 33/14

G 0 9 F 9/30

H 0 5 B 33/22

識別記号

3 6 5

F I

H 0 5 B 33/14

G 0 9 F 9/30

H 0 5 B 33/22

3 6 5 A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願平9-223958

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月20日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 鈴木 一郎

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 松浦 正英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

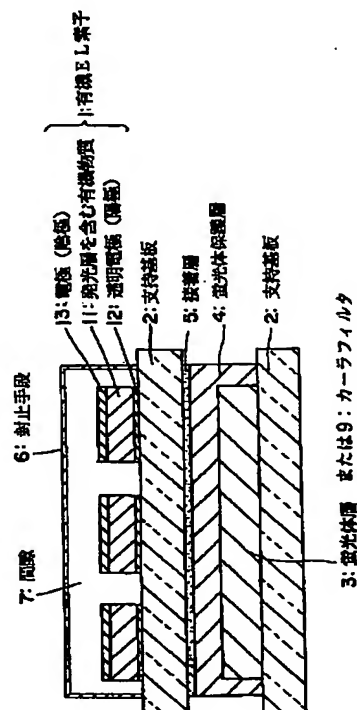
(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機EL発光装置及び多色発光装置

(57) 【要約】

【課題】 高輝度、高効率および長寿命の有機EL発光装置および多色発光装置を提供する。

【解決手段】 支持基板2と、二つの電極12, 13の間に少なくとも発光層を有する有機物層11を挟持した有機EL素子1と、この有機EL素子1からの発光を吸収して可視光の蛍光を発光する蛍光体層3とを備えた有機EL発光装置において、有機EL素子1が、発光スペクトルの半値幅が90nm以上であって青緑色系の発光をするものであり、かつ蛍光体層3が赤色系の発光を発光するものであることを特徴とする有機EL発光装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持基板と、二つの電極の間に少なくとも発光層を有する有機物層を挟持した有機 E L 素子と、この有機 E L 素子からの発光を吸収して可視光の蛍光を発光する蛍光体層とを備えた有機 E L 発光装置において、有機 E L 素子が、発光スペクトルの半値幅が 90 nm 以上であって青緑色系の発光をするものであり、かつ蛍光体層が赤色系の蛍光を発光するものであることを特徴とする有機 E L 発光装置。

【請求項 2】 前記青緑色系発光有機 E L 素子の発光スペクトルが、470 nm～550 nm の間に極大値を持つことを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L 発光装置。

【請求項 3】 前記青緑色系発光有機 E L 素子の発光スペクトルが、赤色の補色を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L 発光装置。

【請求項 4】 前記有機 E L 素子が、二つの電極の間に複数の発光層を積層して有する有機物層を挟持してなり、少なくとも一層の発光層が青色発光をするものと、少なくとも一つの発光層が緑色発光をするものであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 発光装置。

【請求項 5】 必要に応じて用いられる所定の支持部材上に平面的に分離配置した、青色カラーフィルタ層、緑色蛍光体層および赤色蛍光体層を有する色変換層と、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載した有機 E L 素子とを有し、色変換層を構成する青色カラーフィルタ、緑色蛍光体層および赤色蛍光体層のそれぞれが、有機 E L 素子からの発光を透過または吸収発光して異なった可視光を発光し得るように、青色カラーフィルタ、緑色蛍光体層及び赤色蛍光体層と、有機 E L 素子の二つの電極とを対応して配設してなることを特徴とする多色発光装置。

【請求項 6】 前記青色カラーフィルタに対応する有機 E L 素子が青緑色系発光有機 E L 素子であることを特徴とする請求項 5 に記載の多色発光装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機 E L 発光装置及び多色発光装置に関する。さらに詳しくは、表示材料一般に好適に用いられる、高輝度、高効率、長寿命の有機 E L 発光装置および多色発光装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 エレクトロルミネッセンス素子（以下 E L 素子と略す）は、自発光のため視認性が高く、また完全固体のために耐衝撃性に優れるという特徴を有している。現在、有機、無機化合物を発光層に用いた様々な E L 素子が提案され実用化が試みられている。この実用化の一つとして E L 素子を用いた多色発光装置を挙げることができる。青色系発光有機 E L 素子、緑色系発光有機 E L 素子に関しては輝度、効率、寿命といった点で実用

化に十分な性能を持っているが、赤色発光有機 E L 素子は効率の点で不十分である。赤色発光を達成するための他の方法としては、青色系～緑色系発光有機 E L 素子と蛍光体を組み合わせた方法が知られている。例えば、最近青色系～緑色系発光有機 E L 素子と橙色系～赤色系蛍光体を組み合わせて三原色発光を達成した例が報告されているが（特開平 03-152897 号公報）、青色発光有機 E L 素子を用いた場合、赤色発光の効率が不十分であり、青緑色系～緑色系発光有機 E L 素子を用いたときには赤色発光の効率は高くなるものの、カラーフィルタ（青）により青色光を取り出すために青色発光の効率が不十分となるといった欠点を持っている。従って、単一の発光色の有機 E L 素子から三原色発光を満足 of のいく効率で発光させることは現在達成されていない。また、青色系～緑色系発光の無機 E L 素子と橙色系～赤色系蛍光体の組み合わせたもの（特開昭 60-220597 号公報、特開平 02-158091 号公報、特開平 07-121121 号公報）が挙げられる。しかしながら無機 E L 素子は印加電圧が高く、駆動回路が複雑になるといった問題がある他、効率、輝度も不十分である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の問題に鑑みてなされたものであり、高輝度、高効率および長寿命の有機 E L 発光装置および多色発光装置を提供することを目的とする。

## 【0004】

【発明が解決しようとする手段】 上記目的を達成するため、本発明によれば、下記の要旨を有する有機 E L 発光装置および多色発光装置が提供される。

〔1〕 支持基板と、二つの電極の間に少なくとも発光層を有する有機物層を挟持した有機 E L 素子と、この有機 E L 素子からの発光を吸収して可視光の蛍光を発光する蛍光体層とを備えた有機 E L 発光装置において、有機 E L 素子が、発光スペクトルの半値幅が 90 nm 以上であって青緑色系の発光をするものであり、かつ蛍光体層が赤色系の蛍光を発光するものであることを特徴とする有機 E L 発光装置。

【0005】 〔2〕 前記青緑色系発光有機 E L 素子の発光スペクトルが、470 nm～550 nm の間に極大値を持つことを特徴とする〔1〕に記載の有機 E L 発光装置。

【0006】 〔3〕 前記青緑色系発光有機 E L 素子の発光スペクトルが、赤色の補色を含むことを特徴とする〔1〕に記載の有機 E L 発光装置。

【0007】 〔4〕 前記有機 E L 素子が、二つの電極の間に複数の発光層を積層して有する有機物層を挟持してなり、少なくとも一層の発光層が青色発光をするとともに、少なくとも一つの発光層が緑色発光をするものであることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の有機 E L 発光装置。

【0008】[5] 必要に応じて用いられる所定の支持部材上に平面的に分離配置した、青色カラーフィルタ層、緑色蛍光体層および赤色蛍光体層を有する色変換層と、[1]～[4]のいずれかに記載した有機EL素子とを有し、色変換層を構成する青色カラーフィルタ、緑色蛍光体層および赤色蛍光体層のそれぞれが、有機EL素子からの発光を透過または吸収発光して異なった可視光を発光し得るように、青色カラーフィルタ、緑色蛍光体層及び赤色蛍光体層と、有機EL素子の二つの電極とを対応して配設してなることを特徴とする多色発光装置。

【0009】[6] 前記青色カラーフィルタに対応する有機EL素子が青緑色系発光有機EL素子であることを特徴とする[5]に記載の多色発光装置。なお、本発明において、青緑色とは、C. I. E色度座標(1931年版)XYZ表色系上で青色～緑色の領域の色を意味し、より具体的には図11に示す斜線で示した領域の色を意味する。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機EL発光装置および多色発光装置の実施の形態を具体的に説明する。

#### 1. 有機EL発光装置

本発明の有機EL発光装置としては有機EL素子の青緑色系発光が減衰、散乱されず、効率よく蛍光体層に吸収され、かつ、発光した可視光の蛍光が減衰、散乱されず、外部へ取り出せる構成であることが必要である。この観点からすると、具体的には、以下の構成(1)～(4)を挙げることができる。この構成(1)～(4)は、それぞれ図1～図4に示される。なお、蛍光体による有機EL素子の発光色の変換は、有機EL素子の発光波長よりも長波長の発光色であればよく、以下の緑色、赤色に限定されるものではない。

(1) 支持基板／青色カラーフィルタ、緑色蛍光体層、赤色蛍光体層／保護膜／接着層／支持基板／有機EL素子／間隙／封止手段

(2) 支持基板／青色カラーフィルタ、緑色蛍光体層、赤色蛍光体層／保護膜／絶縁体層／有機EL素子／間隙／封止手段

(3) 封止手段／有機EL素子／支持基板／青色カラーフィルタ、緑色蛍光体層、赤色蛍光体層／保護膜

(4) 支持基板／有機EL素子／封止手段／支持基板／カラーフィルタ、緑色蛍光体層、赤色蛍光体層／支持基板

【0011】さらに上記構成(1)～(4)に加えて、緑色変換系蛍光体層および赤色変換蛍光体層と支持基板との間にそれぞれ緑色フィルター、赤色フィルターを配置することにより、それぞれの蛍光体から発光する緑色光、赤色光を色調整して色純度を高めることができる。また、前記カラーフィルタと蛍光体層との間隙に、ブラックマトリックスを配置して有機EL素子の発光の漏れ

光を遮断して多色発光の一層の視認性を高めることもできる。以下、本発明の有機EL発光装置および多色発光装置を各構成要素ごとに具体的に説明する。なお、この構成要素に用いられる材料は必要最小限のものを記載するものであり、これに限定されるものではない。

#### 【0012】1. 有機EL素子

本発明に用いられる有機EL素子としては、スペクトルの半値幅が90nmであって、青緑色系の発光をするものである。また、この発光スペクトルが赤色の補色を含むことが好ましい。なお、発光スペクトルが赤色の補色を含むとは、発光スペクトルのピーク波長の少なくとも一つが、480～520nmであることを意味する。また、この発光スペクトルが470～550nmの間に極大値をもつことが好ましい。以上の意味するところは、蛍光体によって赤色に高効率で変換できる緑色発光成分と、青色発光成分とを合わせ持つことにより、高効率で三原色発光を単一発光色のEL素子から色変換を行う蛍光体層又はカラーフィルタと組み合わせて達成できることである。従来の青色系～緑色系発光の有機EL素子の発光スペクトル半値幅は、50～70nm程度であり、緑色光と青色光を合わせ持つ程度が不十分であり改良が必要であった。このような発光を持つ有機EL素子の例としては以下の構成を持つものを挙げることができる。具体的には、

(1) 透明電極(陽極)／発光層／電極(陰極)

(2) 透明電極(陽極)／発光層／電子注入層／電極(陰極)

(3) 透明電極(陽極)／正孔注入層／発光層／電子注入層／電極(陰極)

を挙げることができるが、EL素子の構成はこれに限定されるものではない。

#### 【0013】1-1. 発光層

上記のような発光スペクトルを得るためには、好ましい形態としては複数の発光層を積層することが考えられる。発光層が複数の蛍光体層からなる有機EL素子の例としては特開平2-220390号公報、特開平2-216790号公報、特開平4-51491号公報、特開平6-207170号公報及び特開平7-142169号公報に記載があるが、発光効率が低いという問題があった。本発明で用いられる構成としては以下の4通りの例が挙げられる。

(1) 青色発光層と緑色発光層とを順次積層した積層型発光層を用いる。

(2) 青色～青緑色蛍光を発する蛍光物質を含む青色発光層と緑色蛍光を発する蛍光物質とを含む緑色発光層を順次積層した積層型発光層を用いる。

(3) 青色～青緑色蛍光を発する蛍光物質を含む青色発光層と緑色蛍光を発する蛍光物質とを含む青色発光層を順次積層した積層型発光層を用いる。

(4) 青色～青緑色蛍光を発する蛍光物質と緑色蛍光を

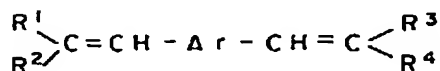
発する蛍光物質とを含む青色発光層を用いる。

【0014】本発明は好ましくは発光効率が5 (lm/W) 以上の素子が用いられ、このため(1)、(2)又は、(3)の構成が好ましい。個々で発光層とはこれを挟持する外部の層、例えば電極、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層より電子及び正孔が注入できる層であり、電子と正孔が再結合する場を与える層のことである。また、この発光層に0.1~0.3重量%の間で蛍光物質を添加してもよい。この蛍光物質は発光層に添加することにより、発光の高効率化を与えるものである。

【0015】ここで用いる青色発光層としては例えば、固体状態で蛍光ピーク波長が380nm~480nm未満である有機化合物であり、かつ前記外部の層より電子と正孔が注入でき、これらの再結合の場を与えれば特に限定はないが、好ましくは特開平3-231970号公報、特願平5-170354号明細書、特願平5-129438号明細書に記載されるジスチルアリーレン系化合物が挙げられる。具体的には、下記一般式に示すものである。

【0016】

【化1】

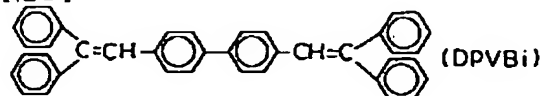


【0017】〔式中、 $R^1 \sim R^4$  は、それぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数7~18のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6~18のアリール基、置換もしくは無置換の芳香族複素環式基、置換もしくは無置換のシクロヘキシル基、置換もしくは無置換の炭素数6~18のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のピリジル基を示す。ここで、置換基は炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数7~18のアラルキル基、炭素数6~18のアリールオキシ基、炭素数1~6のアシル基、炭素数1~6のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチル基、炭素数6~20のアリールカルボニル基、炭素数6~20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1~6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲン原子を示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、 $R^1 \sim R^4$  は同一でも、また互いに異なっている基と結合して、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の六員環を形成してもよい。 $Ar$  は置換もしくは無置換の炭素数6~40のアリーレン基を表し、単一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。なお、置換基は前記と同じで

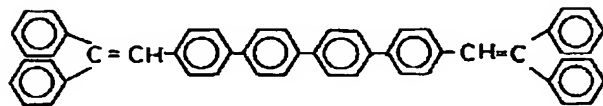
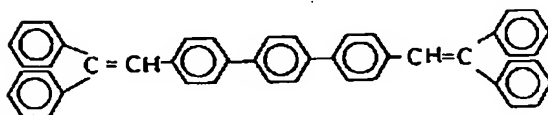
ある。また、アリーレン基の置換基同士が結合して、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の六員環を形成してもよい。但し、 $Ar$  が無置換フェニレンの場合、 $R^1 \sim R^4$  は、それぞれ炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数7~18のアラルキル基、置換もしくは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。〕で表されるジスチルアリーレン系化合物、具体的には、下記化学式に示すものを挙げるができる。

【0018】

【化2】



20

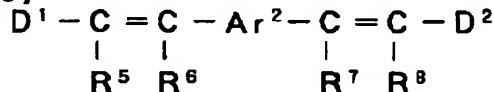


30

【0019】さらに5 (lm/W) 以上の効率を得るためにこの青色発光層には青色~青緑色蛍光を発する蛍光物質を含有させてもよい。青色発光層に添加される蛍光物質としては特願平5-129438号明細書に記載されているスチルベン誘導体、ジスチルアリーレン誘導体を少なくとも一種含有させることが好ましい。具体的には、下記一般式に示す化合物である。

【0020】

【化3】



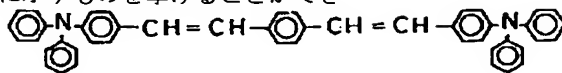
40

【0021】〔式中、 $Ar^2$  は、それぞれ独立に炭素数6~20のアリーレン基を示し、 $R^5 \sim R^8$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数6~20のアリール基を示す。ここで、 $Ar^2$ 、 $R^5 \sim R^8$  は、それぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数6~10のアラルキル基又は炭素数1~20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。また、これらの置換基が互いに結合して飽和もしくは不飽和の五員環ないし六員環を形成してもよい。D

50

$1 \sim D^2$  は、それぞれ独立に電子供与性基で置換された炭素数 6 ～ 20 のアリール基又は炭素数 10 ～ 30 の縮合多環族基を示す。]

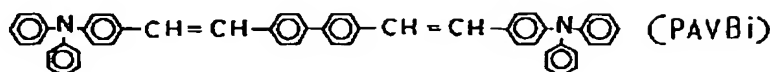
具体的には、下記化学式に示すものを挙げる事ができ



る。

【0022】

【化4】

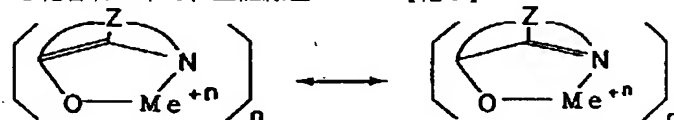


【0023】一方、緑色発光層に用いられる固体状態の蛍光ピーク波長が 480 nm ～ 580 nm 未満である有機化合物については、特に制限はなく、特開昭 59-194393 号公報に記載される化合物の中で、上記緑色

発光層の発光条件を満足するものが挙げられる。具体的には、下記一般式に示すものである。

【0024】

【化5】



【0025】〔式中、Me は金属を表わし、n は 1 ～ 3 の整数であり、Z はそれぞれ独立して、少なくとも 2 個の縮合芳香族環を有する核を完成している原子を示す。〕上記のことか明らかなように金属は一価、二価または三価の金属である。金属は、たとえばリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムもしくはカルシウム等のアルカリ土類金属、またはホウ素もしくはアルミニウム等の金属であることができる。一般的には、有用な金属キレート化合物であることが知られている一価、二価、または三価の金属を用いることができる。Z は、少なくとも 2 個の縮合芳香族環（少なくとも 1 個はアゾールまたはアジン環である）を含有する複素環核である。必要におうじて、脂肪族環と縮合芳香族環を含めたさらなる環と縮合できる。機能を向上することなく分子の嵩が増加するのを避けるために、環原子の数は 18 以下に維持することが好ましい。

【0026】以下、有用なキレート化オキサノイド化合物を列挙する。

CO-1 アルミニウムトリソキシシン〔トリス（8-キノリノール）アルミニウムとも称される〕

CO-2 マグネシウムビオキシシン〔ビス（8-キノリノール）マグネシウムとも称される〕

CO-3 ビス〔ベンゾ〔f〕-8-キノリノール〕亜鉛

CO-4 アルミニウムトリス〔5-メチルオキシシン〕〔トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウムとも称される〕

CO-5 インジウムトリソキシシン〔トリス（8-キノリノール）インジウムとも称される〕

CO-6 リチウムオキシシン〔8-キノリノールリチウムとも称される〕

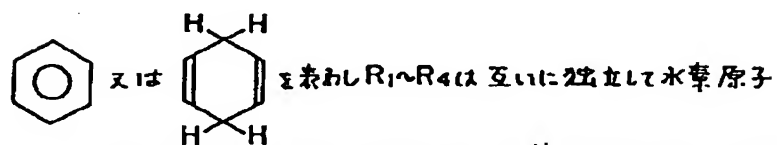
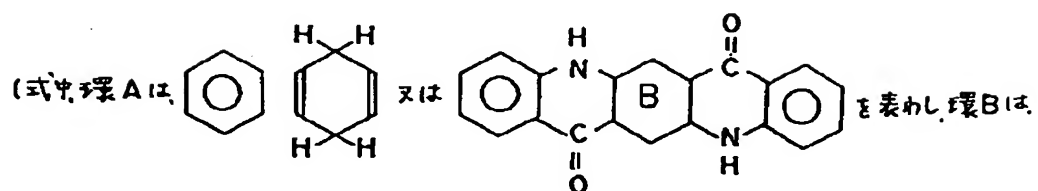
CO-7 ガリウムトリス（5-クロロオキシシン）〔トリス（5-クロロ-8-キノリノール）ガリウムとも称される〕

CO-8 カルシウムビス（5-クロロオキシシン）〔ビス（5-クロロ-8-キノリノール）カルシウムとも称される〕

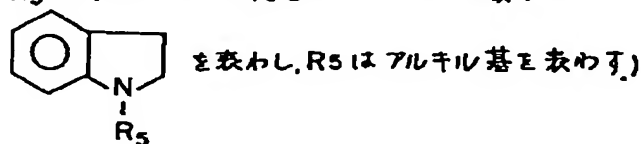
【0027】この緑色発光層には 5 (lm/W) 以上の効率を得るために緑色発光を発する蛍光物質を含有させてもよい。緑色発光層に添加される蛍光物質としては特開平 5-70773 号公報に記載されたキナクリドン系化合物、具体的には、下記化学式に示すもの、

【0028】

【化6】



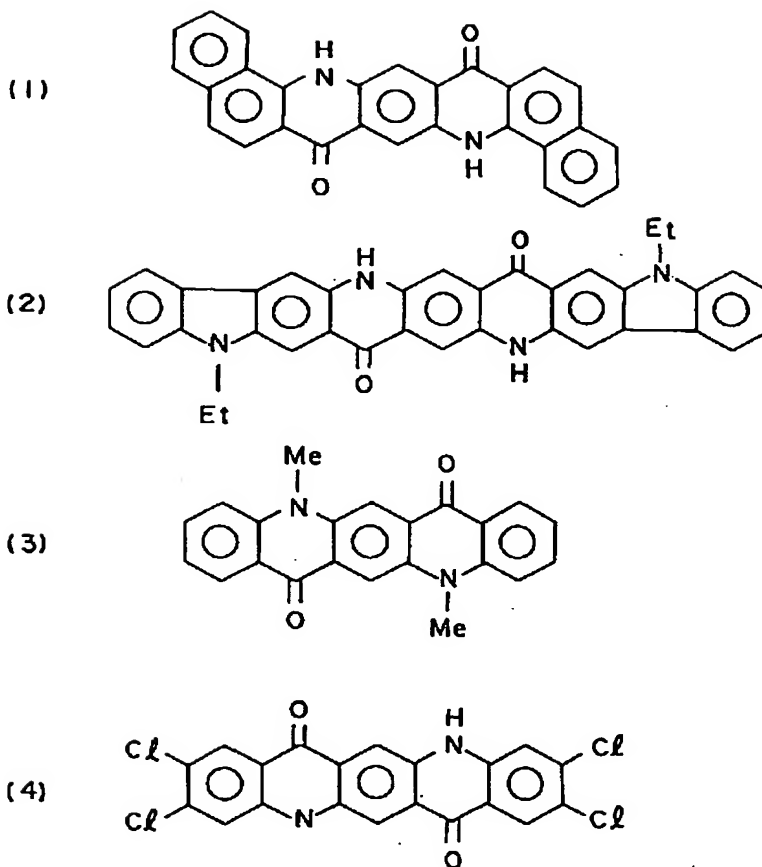
ハロゲン原子、アルキル基もしくは、アルコキシ基、又はR1とR2もしくはR3とR4が互いに結合したベンゼン環もしくは



【0029】さらに、具体的には、下記化学式に示すもの、

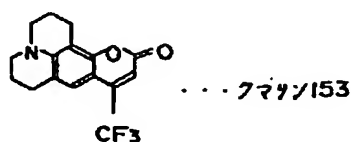
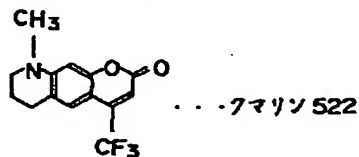
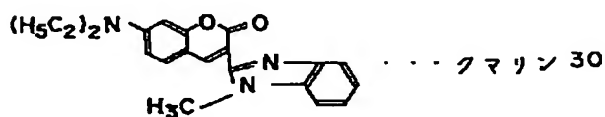
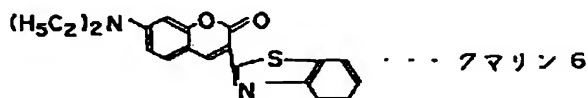
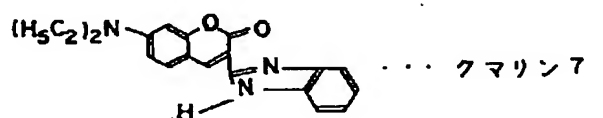
【0030】

30 【化7】



【0031】および、クマリン系化合物、具体的には、下記化学式に示すものを少なくとも一種含有させることが好ましい。

【0032】  
【化8】



【0033】上記前記材料を用いて、発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄

膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また、特開昭57-5



1781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。このようにして、形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。有機EL素子の発光層は以下の機能を併せ持つものである。すなわち、①注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能、②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能、③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能、がある。但し、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度であらわされる輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

#### 【0034】1-2. 透明電極（陽極）

陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。陽極は、これらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で、薄膜を形成させることにより作製することができる。このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、10～200nmの範囲が好ましい。なお、本発明においては、陽極として基板電極を用いているが、基板電極を陰極として用いてもよい。

#### 【0035】1-3. 正孔注入層

必要に応じて設けられる正孔注入層の材料としては、従来より光伝導材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物あるいは無機物のどちらでもよい。

【0036】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108

667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書等に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4,950,950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0037】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-295696号公報等に開示のもの）、芳香族第

三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0038】上記ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニンクロリド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。

【0039】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下TPDと略記する)、4, 4'-ビス[N, N-ジー(3-トリル)アミノ]-4"-フェニルトリフェニルアミン(以下、TPD74と略記する)、2, 2-ビス(4-ジーp-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジーp-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラp-トリル-4, 4'-ジアミノフェニル、1, 1-ビス(4-ジーp-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジーp-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジーp-トリルアミノ)-4'-[4(ジーp-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4, 4'-ビス[N-(1

ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(以下NPDと略記する)、また、特開平4-308688号公報で記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(以下MTDATAと略記する)等を挙げることができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物p型-Si, p型-SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。正孔注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層としての膜厚は、特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種類または2種類以上からなる一層構成であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複数構成であってもよい。

#### 1-4. 電子注入層

必要に応じて設けられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。具体例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol.37, No.3(1988) p. 681等に記載されているジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanese Journal of Applied Physics, 27, L269(1988)、特開昭60-696657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報等に記載されているフレオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報等に記載されているアントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489や前述の第38回応用物理学関係連合会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物が挙げられる。なお、特開昭59-194393号方法では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者の検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができることが明らかとなった。また、上記オキサジアゾール環の酸素原子とイオウ原子に置換したチアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有したキノキサリン誘導体を挙げることができる。また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的には、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下Alqと略記する)、トリス(5, 7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-

キノリノール) アルミニウム、トリス (5-メチル-8-キノリノール) アルミニウム、ビス (8-キノリノール) 亜鉛 (以下Znqと略記する)、これらの金属錯体の中心金属が、In, Mg, Cu, Ca, Sn, GaまたはPbに置き代わった金属錯体も電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基、スルホン酸基等で置換されているものも好ましい。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。また、正孔注入層と同様に、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も用いることができる。電子注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、LB法の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入層は上述した材料の1種類または2種類以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複数構造であってもよい。

#### 【0040】1-5. 電極 (陰極)

陰極としては、仕事関数の小さい (4eV以下) 金属 (これを電子注入性金属と称する)、合金電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、インジウム、リチウム/アルミニウム、希土類金属などが挙げられる。好ましくは、電子注入性および電極としての酸化等に対する耐久性を考えると、電子注入性金属とこれにより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物が挙げられる。例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、リチウム/アルミニウムなどを挙げることができる。この陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。有機EL素子を発光体とする多色発光装置では、通常、陽極のパターンラインに対して垂直の陰極パターンラインを形成する。陰極は、通常発光層等の有機化合物の薄膜上に形成するため、ウェットエッチングを行なうフォトリソグラフィ法では有機化合物の劣化が激しく、安定性がない。従って、通常は、上記材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介して陰極のパターンを形成する。ここで、陰電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ば

れる。なお、このEL素子においては、該陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であることが、発光を透過するため、発光の取り出し効率がよく好都合である。

#### 【0041】1-6. 有機EL素子の作製 (例)

以上例示した材料および方法により発光層、陽極、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、さらに陰極を形成することにより、有機EL素子を作製することができる。以下に基板上に陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。まず、適当な基板上に、陽極材料からなる薄膜を1μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して、陽極を作製する。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、LB法等の方法により行なうことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から、真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物 (正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50~450℃、真空度10<sup>-7</sup>~10<sup>-3</sup> torr、蒸着速度0.01~50nm/sec、基板温度-50~300℃、膜厚5nm~5μmの範囲で適宜選択することが好ましい。次に正孔注入層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて、真空蒸着法、スパッタリング、スパインコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じ様な条件範囲の中から選択することができる。次に、この発光層上に電子注入層を設ける。正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は、正孔注入層、発光層と同じ様な条件範囲の中から選択することができる。

【0042】最後に、陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は、金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を成膜時の損傷から守るためには、真空蒸着法が好ましい。これまで記載してきた有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5~40Vの電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合に

は、陽極が＋、陰極が－の極性になったときのみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【0043】2. 支持基板

本発明に用いられる支持基板としては、例えば、ガラス板、プラスチック板（ポリカーボネート、アクリル等）、プラスチックフィルム（ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルフィド等）、石英板等の透明な（可視光透過率50%以上）材料であることが好ましい。また、板厚としては、この上に積層する薄厚ガラス板にそり、ゆがみを生じさせることがなく、補強できる程度

#### 【0044】3. 蛍光体層

本発明に用いられる蛍光体層は、EL素子の外部に存在し、EL素子からの発光を吸収して異なる色の可視光の蛍光を発するものである。蛍光体層の組成としては例えば、蛍光色素のみからなる固体状のもの、または、蛍光色素をバインダー樹脂中に溶解又は分散させた固体状のものを挙げるができる。

【0045】青緑色系発光素子からの発光を赤色発光に変換する蛍光色素として、例えば、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン（以下DCMと略記する）、1-エチル-2-(4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル)-ピリジウムパークロレート（以下ピリジン1と略記する）等のピリジン系色素、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミン110、等のローダミン系色素、他にオキサジン系色素が挙げられる。さらに各種染料（直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料等）も蛍光性があれば可能である。またこれらの色素をあらかじめ、ポリ塩化ビニル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂等で顔料化したものを用いても良い。またこれらの蛍光色素または顔料が必要に応じて単独または二種以上を混合して用いても良い。

#### 【0046】4. カラーフィルタ

カラーフィルタの材料としては、例えば、下記の色素のみ、または色素を後述のバインダー樹脂中に溶解又は分散させた固体状態の物を挙げるができる。

赤色色素：ペリレン系顔料、レーキ顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料等の単品及び、少なくとも2種類以上の混合物。

緑色色素：ハロゲン多置換フタロシアニン系顔料、ハロゲン多置換銅フタロシアニン系顔料、トリフェニルメタン系塩基性顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料などの単品及び少なくとも2種類以上の混合物。

青色色素：銅フタロシアニン系顔料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオ

キサジン系顔料等の単品及び少なくとも2種類以上の混合物。

#### 【0047】5. バインダー樹脂

バインダー樹脂は、透明な（可視光50%以上）材料が好ましい。例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、等の透明樹脂（高分子）が挙げられる。なお、蛍光体層またはカラーフィルタを平面的に分離配置するためにはフォトリソグラフィ法が適用できる感光性樹脂も選ばれる。例えば、アクリル酸系、メタクリル酸系、ポリケイ皮酸ビニル系、環ゴム系等の反応性ビニル基を有する光硬化型レジスト材料が挙げられる。また、印刷法を用いる場合には透明な樹脂を用いた印刷インキ（メジウム）が選ばれる。例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、のモノマー、オリゴマー、ポリマーまた、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂を用いることができる。

【0048】カラーフィルタが主に色素からなる場合は、所望のカラーフィルタパターンをマスクを介して真空蒸着又はスパッタリング法で成膜され、一方、色素とバインダー樹脂からなる場合は、蛍光色素と上記バインダー樹脂色素と上記樹脂と適当な溶剤を混合、分散又は可溶化させて液状とし、スピンコート、ロールコート、キャスト法などの方法で成膜し、フォトリソグラフィ法で所望のカラーフィルタパターンでパターンニングしたり、印刷などの方法で所望のカラーフィルタのパターンでパターンニングし、熱処理して硬化させるのが一般的である。

【0049】蛍光体層が主に色素からなる場合は、所望の蛍光体層パターンをマスクを介して真空蒸着またはスパッタリング法で成膜され、一方、色素と樹脂からなる場合は、色素と上記樹脂及びレジストを混合、分散または可溶化させ、スピンコート、ロールコート、キャスト法等の方法で成膜し、フォトリソグラフィ法で所望のパターンでパターンニングしたり、スクリーン印刷等の方法で所望のパターンでパターンニングするのが一般的である。

【0050】蛍光体層が蛍光色素又は、蛍光色素及び樹脂からなるものの膜厚は、有機EL素子の発光を十分吸収し、蛍光を発生する機能を妨げるものでなければ制限はなく、通常蛍光色素により若干異なるが、10nm～1mm程度が適当である。また、特に蛍光体層が蛍光色素と樹脂からなるものは、蛍光色素の濃度が、蛍光の濃度消光をおこすことなく、かつ、有機EL素子の発光を

十分吸収できる範囲であればよい。蛍光色素の種類によるが、使用する樹脂に対して  $1 \sim 10^{-4} \text{ mol/kg}$  程度が適当である。なお、特に赤色への蛍光変換効率が低いので、橙色と赤色の蛍光体層を重ねて効率を上げることも可能である。

#### 【0051】6. 蛍光体保護層（透明平坦化膜）

本発明において、必要に応じて用いられる蛍光体保護層（透明平坦化膜）は、蛍光体層又は、必要に応じて配置するカラーフィルタ（ブラックマトリクスを含む）の膜厚段差（凹凸）を平坦化するのみならず、さらに積層する接着剤により蛍光体層が溶解浸食されないように保護するために用いられる。また、蛍光体層が直接空気に触れ、酸素、水分により劣化するのを防ぐ効果もある。その材料としては、透明な（可視光50%以上）材料であることが望ましい。具体的には、光硬化型樹脂および／または熱硬化型樹脂のようにアクリレート系、メタクリレート系の反応性ビニル基を有するものを挙げることができる。またメラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン樹脂、ポリアミド樹脂のモノマー、オリゴマー、ポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂を挙げることができる。

【0052】蛍光体保護層は、上記材料を、液状の場合はスピンコート、ロールコート、キャスト法などの方法で成膜し光硬化型樹脂は紫外線照射後必要に応じて熱硬化させ、熱硬化型は成膜後そのまま熱硬化させる。フィルム状の場合は、そのまま、粘着材を塗布して貼着してもよい。蛍光体保護層の厚さは、 $0.5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  程度が好ましく、蛍光体層と有機EL素子のギャップによる有機EL素子の発光漏れを限りなく低減する（視野角の向上）ため、なるべく膜厚を小さくすることが好ましい。しかしながら、膜厚を小さくしすぎると、接着剤の種類によっては蛍光体の保護効果がなくなる。

#### 【0053】7. 接着層

本発明において必要に応じて用いられる透明接着層は、透明支持基板に蛍光体層（必要に応じてカラーフィルタ、ブラックマトリクス、保護層を含む）を形成した基板と、特に無機酸化物質層としてガラス板とを用いた場合に用いることが好ましい。透明接着層に用いられる接着剤としては、少なくとも有機EL素子の発光が通過する部分では透明な（可視光50%以上）材料が好ましい。具体的にはアクリル酸系オリゴマー、メタクリルオリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステルなどの湿気硬化型の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。接着剤の粘度としては低粘度（約  $100 \text{ cP}$  以下）のもの

が張り合わせ時に気泡がかみこまず、均一に張り合わせが可能であるが、場合によっては蛍光体層を溶解浸食するので、蛍光体上に前記保護層を積層する必要がある。高粘度（約  $100 \text{ cP}$  以上）のものは、蛍光体を溶解浸食しにくく蛍光体保護層が不要の場合があるが、逆に張り合わせ時に気泡がかみこみ、均一な張り合わせが困難になる。従って、接着剤の性質によっては蛍光体保護層の要不要を選択すればよい。

【0054】接着剤は、蛍光体層（必要に応じてカラーフィルタ、ブラックマトリクス、保護層を含む）を形成した基板上にスピンコート、ロールコート、キャスト法等の方法で成膜し、有機EL素子の透明電極を形成した、または透明電極を形成する予定のガラス板、または酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に成膜したものを、それぞれの接着剤の処方に従って、光（紫外線）、熱（ $150^\circ\text{C}$  程度まで）、化学混合等にて接着させる。接着剤の厚さは、 $0.1 \mu\text{m}$  から  $200 \mu\text{m}$  程度が好ましく、蛍光体層と有機EL素子のギャップによる有機EL素子の発光漏れを限りなく低減する（視野角の向上）ため、なるべく膜厚を小さくすることが好ましい。しかしながら、膜厚を小さくしすぎると、蛍光体層間の凹凸により、均一な張り合わせが難しい場合がある。

#### 【0055】8. 封止手段

本発明に用いられる封止手段としては特に制限はなく、例えば通常の接着剤によるものを挙げることができる。具体的には、アクリレート系オリゴマー、メタクリレート系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び光硬化型接着剤、2-シアノアクリレートなどの湿気硬化型の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。なお、EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から  $80^\circ\text{C}$  までに接着硬化できるものが好ましい。封止部分への接着剤の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷しても良い。塗布後の光硬化について、可視光の場合はよいが、紫外線では有機EL素子が劣化する場合がある。よって、紫外線照射時は、有機EL素子に照射されないようなマスキングなどの方法が有効である。

#### 【0056】9. 間隙

本発明において、前記支持基板と有機EL素子との間に設けられる間隙は、有機EL素子への衝撃又は応力を緩和するために用いられる。有機EL素子上に直接、封止手段の材料をベタ塗りすると、その材料の硬化時の応力により素子が破壊されやすい。また、間隙には、空気だけでは素子が酸化されるおそれがあるので、窒素、アル

ゴン等の不活性ガスやフッ化炭化水素のような不活性液体を封入することが好ましい。

#### 【0057】10. 透明絶縁体層

本発明において用いられる透明絶縁体層としては水蒸気、酸素、有機物のガス等の遮断効果が高いものが用いられる。材料としては、酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化ゲルマニウム ( $\text{GeO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )、ほう酸 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、酸化ストロンチウム ( $\text{SrO}$ )、酸化バリウム ( $\text{BaO}$ )、酸化鉛 ( $\text{PbO}$ )、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ )、酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) 等の無機酸化物を用いることができるが、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタンがその層(膜)の透明性が高く、その成膜温度が比較的低温 ( $250^\circ\text{C}$ 以下)であり、カラーフィルタ、または保護層をほとんど劣化させないので好ましい。透明絶縁膜の膜厚は、有機EL素子の発光を妨げないものであれば特に制限はないが、本発明では、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

#### 【0058】II. 多色発光装置

本発明の多色発光装置は、必要に応じて用いられる所定の支持部材上に平面的に分離配置した、青色カラーフィルタ層、緑色蛍光体層および赤色蛍光体層を有する色変換層と、前記有機EL素子とを有し、色変換層を構成する青色カラーフィルタ、緑色蛍光体層および赤色蛍光体層のそれぞれが、有機EL素子からの発光を透過または吸収発光して異なった可視光を発光し得るように、青色カラーフィルタ、緑色蛍光体層および赤色蛍光体層と、有機EL素子の二つの電極とを対応して配設してなるものである。本発明の一実施形態として、所定の支持部材として透光性媒体を用いるとともに、視野角特性の向上や混色の防止のため複数の色変換層の両隣に繰り返し平面的に分離配置した複数の遮光層を用いて色変換部材とした場合を図5に示す。図5(a)、(b)及び(c)に示すように、この実施形態は、少なくとも透光性媒体10を挟持して、複数の遮光層21、及び複数の色変換層22が互いに繰り返し平面的に分離配置されてなる色変換部材20と色変換層22に対応した位置に平面的に分離配置された複数の青緑色系発光有機EL素子1からなる有機EL発光部材30から構成される。各々の有機EL素子1から発光すれば、その光が透光性媒体10を透過し、対応する色変換層22で有機EL素子1からの発光が分解又は変換されて有機EL素子1の発光と異なる色の発光となる。このように異なる色変換層22が平面的に分離配置されることによって多色発光が可能となる。なお、上記の有機EL素子1の2つの電極は、その各々がストライプ状であって、その交差部分に有機EL素子1が形成されるようになっている場合がある。この場合、前記2つの電極と青色カラーフィルタ、緑色蛍光体層および赤色蛍光体層とを対応して配設するとは、前

記交差部分をなす2つの電極において対応することを意味する。

【0059】多色発光装置のより具体的で実用的な実施形態としては、所定の支持部材として、多色発光装置を支持する支持基板を設けたものを挙げることができる。この実施形態を図6(a)、(b)及び(c)に示す。すなわち、透光性媒体10を透光性支持基板41とする場合を(a)に、透光性支持基板41を色変換層22、及び遮光層21の下に配置する場合を(b)に、及び(b)に加えて有機EL素子1の上に支持基板2を配置する場合を(c)にそれぞれ示す。

#### 【0060】1. 色変換層

本発明に用いられる色変換層は、有機EL素子の光を吸収又はカットする前記カラーフィルタと有機EL素子の光を吸収して異なる色(長波長の光)の蛍光に変換する前記蛍光体層からなる層である。なお、カラーフィルタを平面的に分離配置するためにはフォトリソグラフィ法が適用できる感光性樹脂も選ばれる。例えば、アクリル酸系、メタクリル酸系、ポリケイ皮酸ビニル系、環ゴム系等の反応性ビニル基を有する光硬化型レジスト材料が挙げられる。また、印刷法を用いる場合には透明な樹脂を用いた印刷インキ(メジウム)が選ばれる。例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、のモノマー、オリゴマー、ポリマーまた、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂を用いることができる。カラーフィルタが主に色素からなる場合は、所望のカラーフィルタパターンをマスクを介して真空蒸着又はスパッタリング法で成膜され、一方、色素とバインダー樹脂からなる場合は、蛍光色素と上記バインダー樹脂色素と上記樹脂と適当な溶剤を混合、分散又は可溶化させて液状とし、スピンコート、ロールコート、キャスト法などの方法で成膜し、フォトリソグラフィ法で所望のカラーフィルタパターンでパターンニングしたり、印刷などの方法で所望のカラーフィルタのパターンでパターンニングし、熱処理して硬化させるのが一般的である。

【0061】また、蛍光体層が主に色素からなる場合は、所望の蛍光体層パターンをマスクを介して真空蒸着又はスパッタリング法で成膜され、一方色素と樹脂からなる場合は、色素と上記樹脂及びレジストを混合、分散又は可溶化させ、スピンコート、ロールコート、キャスト法等の方法で成膜し、フォトリソグラフィ法で所望のパターンでパターンニングしたり、スクリーン印刷等の方法で所望のパターンでパターンニングするのが一般的である。蛍光体層が蛍光色素又は、蛍光色素及び樹脂からなるものの膜厚は、有機EL素子の発光を十分吸収し、



蛍光を発生する機能を妨げるものでなければ特に制限はなく、通常蛍光色素により若干異なるが、10nm～1mm程度が適当である。また、特に蛍光体層が蛍光色素と樹脂からなるものは、蛍光色素の濃度が、蛍光の濃度消光を起こすことなく、かつ、有機EL素子の発光を十分吸収できる範囲であればよい。蛍光色素の種類によるが、使用する樹脂に対して1～10<sup>-4</sup>mol/Kg程度が適当である。なお、特に赤色への蛍光変換効率が低いので、橙色と赤色の蛍光体層を重ねて効率を上げることも可能である。

#### 【0062】2. 透光性媒体

透光性媒体は、有機EL素子と色変換層及び遮光層との間を媒介する物であり、400nm～700nmの光の透過率が50%以上が好ましく、電気絶縁性のものであれば、さらに好ましい。また透光性媒体は単層でも多層に構成されていても良い。また固相、液相、気相状態のいずれであっても良い。

【0063】透光性媒体をポリマー層とする場合、そのポリマーとしては、具体的には、光硬化型樹脂および／または熱硬化型樹脂のようにアクリレート系、メタクリレート系の反応性ビニル基を有するものを挙げることができる。また、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン樹脂、ポリアミド樹脂のモノマー、オリゴマー、ポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂を挙げることができる。また各種フッ素ポリマーも挙げることができる。また無機酸化物とする場合、前記透明絶縁体層を用いることができる。また無機酸化物層としてガラス板を挙げることができる。これは図6(a)に示す透光性支持基板41としても使われる。

【0064】なお、有機EL素子と、色変換層及び遮光層とを形成した透光性支持基板を接着するのに以下のような接着剤を用いることができる。具体的にはアクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステルなどの湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系などの熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。

【0065】また気相、液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体や、フッ化炭化水素、シリコンオイルの様な不活性液体が挙げられる。また、真空とすることも可能である。これらの透光性媒体は、液状の材料の場合は、スピンコート、ロールコート、キャスト法等の方法で成膜し、固体状の材料の場合は、スパッタリング、蒸着、CVD、イオンプレーティングなどの方法で成膜される。これらの透光性媒体として、有機EL素子と接する界面は、前記無機酸化物層か、又は不活性液体もしくは

不活性気体とするのが有機EL素子の劣化を促進する水、酸素を遮断できるので好ましい。

#### 【0066】3. 遮光層

本発明において、遮光層は、多色発光装置の混色を防止し、視野角特性を向上させるために用いられる。遮光層の透過率は、400nm～700nmの可視領域における光において10%以下であることが好ましく、1%以下がさらに好ましい。10%を越えると有機EL素子の光又は色変換層からの光が正面の色変換層のみならず隣接の色変換層に入り込み、遮光層としての機能を十分果たさなくなる。次に遮光層の材料としては例えば以下の金属及び黒色色素を挙げることができる。金属としてはAg, Al, Cu, Fe, Ge, In, K, Mg, Ba, Na, Ni, Pb, Pt, Si, Sn, W, Zn, Cr, Ti, Mo, Ta, ステンレスなどの一種以上の金属又は合金が挙げられる。また上記金属の酸化物、チッ化物、硫化物、硝酸塩、硫酸塩などを用いてもよく、必要に応じて炭素が含有されていてもよい。上記材料はスパッタリング法、蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法、電析法、電気メッキ法、化学メッキ法、等の方法により、透光性基板上に成膜され、フォトリソグラフィ法等によりパターンニングを行って、遮光層のパターン（平面的に分離配置）を形成することができる。黒色色素としては、カーボンブラック、チタンブラック、アニリンブラック、前記カラーフィルタ色素を混合して黒色化した物が挙げられる。これらの黒色色素又は前記金属材料を色変換層で用いたバインダー樹脂中に溶解又は分散させた固体状態とし、色変換層と同様な方法でパターンニングして遮光層のパターンを形成する。

#### 【0067】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【実施例1】25mm×75mm×1.1mm厚のガラス基板上に厚さ120nm、20Ω/□の透明電極としてのITOを10mm×60mmの範囲がベタ成膜できるようなマスクを介して、スパッタリング法により成膜した。この基板をイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄し、さらに純水中で5分間超音波洗浄した後、UVイオン洗浄器（サムコインターナショナル社製）にて基板温度150℃で20分間洗浄した。この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥して市販の蒸着装置〔日本真空技術社製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ボートに正孔注入材料として、4, 4', 4"-トリス{N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ}トリフェニルアミン（以下MTDATAと略記する）、N, N'-ビス（1-ナフチル）-N, N'-ジフェニル〔1, 1'-ビフェニル〕-4, 4'-ジアミン（以下NPdと略記する）、青色発光材料として4, 4'-ビス（2, 2'-ジフェニルビニル）ビフェニル（以下DPVBiと略記する）、青色発光材料に添加す

る蛍光物質として4, 4'-ビス(2, 2'-トリフェニルアミノビニル) ビフェニル(以下PAVB iと略記する)、緑色発光材料としてトリス(8-キノリノール) アルミニウム(以下Al qと略記する)、緑色発光材料に添加する蛍光物質としてクマリン6、電子注入材料としてAl qをそれぞれ仕込み、陰極の電子注入性金属としてAl : Li合金(3 at%)をタングステン製フィラメントに装着した。その後、真空槽を $5 \times 10^{-7}$  torrまで減圧後、10mm×60mmの範囲がベタ製膜できるようなマスクを介して、以下の手順で順次積層していった。なお、電極から正孔注入層まで途中で真空を破らず一回の真空引きで行った。まず正孔注入層としてMTDATAを蒸着速度0.1~0.3 nm/S、膜厚100 nm、NPDを蒸着速度0.1~0.3 nm/S、膜厚20 nm順次蒸着した。次に青色発光層としてDPVB iを蒸着速度0.1~0.3 nm/S、膜厚25 nmで蒸着し、その中にPAVB iを蒸着速度0.003 nm/S~0.009 nm/Sの蒸着速度で同時蒸着して含有させた。次に緑色発光層としてAl qを蒸着速度0.1~0.3 nm/S、膜厚25 nmで蒸着し、その中にクマリン6を蒸着速度0.003 nm/S~0.009 nm/Sの速度で同時蒸着して含有させた。次に電子注入層としてAl qを蒸着速度0.1~0.3 nm/S、膜厚20 nmで蒸着した。陰極としては、Al : Liペレットを加熱しAl : Li電極を蒸着形成した。膜厚は200 nmであった。このようにして作製された有機EL素子に直流で7.0 Vの電圧を印加したところ12 mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れた。発光輝度は2340 cd/m<sup>2</sup>、発光効率は8.7 (lm/W)、CIE色度座標(JIS Z8701)はX=0.243, Y=0.357であった。なお発光スペクトルは図7に示したが、その半値幅は110 nmであった。次に、この基板上的電極(10mm×60mm)の周辺部にディスペンサーにて、エポキシ系二液混合型接着剤(CIBA-GEIGY社製アララダイト)を1 mm幅で一部間隙を開けて塗布した。この上に25 mm×75 mm×1.1 mmのガラス板を貼り合わせ、接着剤を硬化させた。次いで、窒素雰囲気下、フッ化炭化水素(住友スリーエム社製フロリナート)を注射針にて先の硬化した接着剤の隙間から注入した。次いで隙間にさらに先の接着剤を充填し、先と同様に硬化させた(基板A)。次に、0.7重量%のクマリン6、0.7重量%のベーシックバイオレット11、及び0.7重量%のローダミン6Gを含むメラミン樹脂系顔料とポリ塩化ビニル系樹脂(分子量20,000)をシクロヘキサノンに溶かしたインキ(粘度8,000 cp、メラミン樹脂の濃度は固形分中43%)を用い、基板Aの素子が作製されていない面上にスピコートしにて成膜し、風乾して17 µmの膜厚の蛍光体層を得た。このようにして赤色発光有機EL装置を作製し、直流7.0 Vの電圧を印加

したところ、蛍光体層から見える光の発光輝度は570 cd/m<sup>2</sup>、発光効率は2.1 (lm/W)、CIE色度座標はX=0.63, Y=0.34の赤色発光であることを確認した。以後、2週間大気下で保存しても輝度及び色度座標に全く変化がなく、劣化と共に発生する黒点の発生もなく、均一な発光を維持していた他、初期3000 cd/m<sup>2</sup>で連続駆動させたところ、3000時間経過後も顕著な輝度の低下は見られなかった。

【0068】[実施例2] 実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。次に、銅フタロシアニン系顔料(C. I. ピグメントブルー15:6)を28重量%、ジオキサジン系顔料(C. I. ピグメントバイオレット23)を2重量%、ポリ塩化ビニル樹脂(分子量20,000)を70重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、素子Bの素子が作製されていない面上にスピコートしにて成膜し、風乾して1.5 µmの膜厚の蛍光体層を設けた。このようにして青色発光有機EL装置を作製し、直流7 Vの電圧を印加したところ、蛍光体層から見える光の発光輝度は560 cd/m<sup>2</sup>、発光効率は2.0 (lm/W)、CIE色度座標はX=0.15, Y=0.18の青色発光であることを確認した。

【0069】[実施例3] 実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。次に、フルオロール7GAを2重量%、ポリ塩化ビニル系樹脂(分子量20,000)を98重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、素子Bの素子が作製されていない面上にスピコートしにて成膜し、風乾して6.5 µmの膜厚の蛍光体層を設けた。このようにして青色発光有機EL装置を作製し、直流7 Vの電圧を印加したところ、蛍光体層から見える光の発光輝度は2570 cd/m<sup>2</sup>、発光効率は9.6 (lm/W)、CIE色度座標はX=0.24, Y=0.62の緑色発光であることを確認した。

【0070】[実施例4] 実施例1で用いたのと同じ透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥して市販の蒸着装置[日本真空技術社製]の基板ホルダーに固定し、モリブデン性の抵抗加熱ボートに正孔注入材料としてMTDATA、正孔輸送材料としてNPD、青色発光材料としてDPVB i、青色発光材料に添加する蛍光物質としてPAVB i及びクマリン6、電子注入材料としてAl qをそれぞれ仕込み、陰極の電子注入性金属としてAl : Li合金(3 at%)をタングステン製フィラメントに装着した。その後、真空槽を $5 \times 10^{-7}$  torrまで減圧後、10mm×60mmの範囲がベタ成膜できるようなマスクを介して、以下の手順で順次積層していった。なお、電極から正孔注入層まで途中で真空を破らず一回の真空引きで行った。まず正孔注入層としてMTDATAを蒸着速度0.1~0.3 nm/S、膜厚300 nm、NPDを蒸着速度0.1~0.3 nm/S、膜厚20 nm順次蒸着した。次に青色発光層としてDPVB iを蒸



着速度0.1~0.3nm/S、膜厚25nmで蒸着し、その中にPAVBiを蒸着速度0.003~0.009nm/S、クマリン6を蒸着速度0.003~0.009nm/Sで順次同時蒸着して含有させた。次に電子注入層としてAlqを蒸着速度0.1~0.3nm/S、膜厚20nmで蒸着した。陰極としては、Al:Liペレットを加熱しAl:Li電極を蒸着形成した。膜厚は200nmであった。このようにして作製された有機EL素子に直流で7.0Vの電圧を印加したところ6.0mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れた。発光輝度は1000cd/m<sup>2</sup>、発光効率7.5(lm/W)、CIE色度座標(JIS Z8701)はX=0.223, Y=0.292であった。なお発光スペクトルは図8に示したが、その半値幅は135nmであった。次にこの基板上の電極(10mm×60mm)の周辺部にディスペンサーにて、エポキシ系二液混合型接着剤(CIBA-GEIGY社製アララルダイト)を1mm幅で一部間隙を開けて塗布した。この上に25mm×75mm×1.1mmのガラス板を貼り合わせ、接着剤を硬化させた。次いで、窒素雰囲気下、フッ化炭化水素(住友スリーエム社製フロリナート)を注射針にて先の硬化した接着剤の隙間から注入した。次いで隙間にさらに先の接着剤を充填し、先と同様に硬化させた(基板B)。次に、0.7重量%のクマリン6、0.7重量%のベシックバイオレット11、及び0.7重量%のローダミン6Gを含むメラミン樹脂系顔料とポリ塩化ビニル系樹脂(分子量20,000)をシクロヘキサノンに溶かしたインキ(粘度8,000cp、メラミン樹脂の濃度は固形分中43%)を用い、基板Bの素子が作製されていない面上にスピンコートして成膜し、風乾して17μmの膜厚の蛍光体層を得た。このようにして赤色発光有機EL装置を作製し、直流7.0Vの電圧を印加したところ、蛍光体層から見える光の発光輝度は270cd/m<sup>2</sup>、発光効率は2.1(lm/W)、CIE色度座標はX=0.63, Y=0.34の赤色発光であることを確認した。以後、2週間大気下で保存しても輝度及び色度座標に全く変化がなく、劣化と共に発生する黒点の発生もなく、均一な発光を維持していた他、初期300cd/m<sup>2</sup>で連続駆動させたところ、3000時間経過後も顕著な輝度の低下は見られなかった。

【0071】[実施例5] 実施例4と同様にして有機EL素子を作製した。次に、銅フタロシアニン系顔料(C. I. ピグメントブルー15:6)を28重量%、ジオキサジン系顔料(C. I. ピグメントバイオレット23)を2重量%、ポリ塩化ビニル樹脂(分子量20,000)を70重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、素子Bの素子が作製されていない面上にスピンコートして成膜し、風乾して1.5μmの膜厚の蛍光体層を設けた。このようにして青色発光有機EL装置を作製し、直流7Vの電圧を印加したとこ

ろ、蛍光体層から見える光の発光輝度は310cd/m<sup>2</sup>、発光効率は2.3(lm/W)、CIE色度座標はX=0.15, Y=0.18の青色発光であることを確認した。

【0072】[実施例6] 実施例4と同様にして有機EL素子を作製した。次に、フルオロール7GAを2重量%、ポリ塩化ビニル系樹脂(分子量20,000)を98重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、素子Bの素子が作製されていない面上にスピンコートして成膜し、風乾して6.5μmの膜厚の蛍光体層を設けた。このようにして青色発光有機EL装置を作製し、直流7Vの電圧を印加したところ、蛍光体層から見える光の発光輝度は1120cd/m<sup>2</sup>、発光効率は8.4(lm/W)、CIE色度座標はX=0.24, Y=0.62の緑色発光であることを確認した。

【0073】[実施例7] 実施例1で用いたのと同じ透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥して市販の蒸着装置

[日本真空技術社製]の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ボートに正孔注入材料として、MTDATA、正孔輸送材料としてNPD、青色発光材料としてDPVBi、青色発光材料に添加する蛍光物質としてPAVBi及びクマリン6、電子注入材料としてAlqをそれぞれ仕込み、陰極の電子注入性金属としてAl:Li合金(3at%)をタングステン製フィラメントに装着した。その後、真空槽を5×10<sup>-7</sup>torrまで減圧後、10mm×60mmの範囲がベタ成膜できるようなマスクを介して、以下の手順で順次積層していった。なお、電極から正孔注入層まで途中で真空を破らず一回の真空引きで行った。まず正孔注入層としてMTDATAを蒸着速度0.1~0.3nm/S、膜厚300nm、NPDを蒸着速度0.1~0.3nm/S、膜厚20nm順次蒸着した。次に、青色発光層としてDPVBiを蒸着速度0.1~0.3nm/S、膜厚15nmで蒸着し、その中にPAVBiを蒸着速度0.003~0.009nm/Sで同時蒸着して含有させた。次に、青色発光層としてDPVBiを蒸着速度0.1~0.3nm/S、膜厚15nmで蒸着し、クマリン6を蒸着速度0.003~0.009nm/Sで同時蒸着して含有させた。次に電子注入層としてAlqを蒸着速度0.1~0.3nm/S、膜厚20nmで蒸着した。陰極としては、Al:Liペレットを加熱しAl:Li電極を蒸着形成した。膜厚は200nmであった。このようにして作製した有機EL素子に直流で7.0Vの電圧を印加したところ6.0mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れた。発光輝度は1000cd/m<sup>2</sup>、発光効率は7.5(lm/W)、CIE色度座標(JIS Z8701)はX=0.200, Y=0.330であった。なお発光スペクトルは図9に示したが、その半値幅は95nmであった。次に、この基板上の電極(10mm×60mm)の周辺部にディスペンサーにて、エポキシ系二液混合型接

着剤（CIBA-GEIGY社製アララダイト）を1mm幅で一部間隙を開けて塗布した。この上に25mm×75mm×1.1mmのガラス板を貼り合わせ、接着剤を硬化させた。次いで、窒素雰囲気下、フッ化炭化水素（住友スリーエム社製フロリナート）を注射針にて先の硬化した接着剤の間隙から注入した。次いで隙間にさらに先の接着剤を充填し、先と同様に硬化させた（基板B）。次に、0.7重量%のクマリン6、0.7重量%のベシックバイオレット11、及び0.7重量%のローダミン6Gを含むメラミン樹脂系顔料とポリ塩化ビニル系樹脂（分子量20,000）をシクロヘキサノンに溶かしたインキ（粘度8,000cP、メラミン樹脂の濃度は固形分中43%）を用い、基板Bの素子が作製されていない面上にスピコートにて成膜し、風乾して17μmの膜厚の蛍光体層を得た。このようにして赤色蛍光有機EL装置を作製し、直流7.0Vの電圧を印加したところ、蛍光体層から見える光の発光輝度は270cd/m<sup>2</sup>、発光効率は2.1(lm/W)、CIE色度座標はX=0.63、Y=0.34の赤色発光であることを確認した。以後、2週間大気下で保存しても輝度及び色度座標に全く変化がなく、劣化と共に発生する黒点の発生もなく、均一な発光を維持していた他、初期300cd/m<sup>2</sup>で連続駆動させたところ、3000時間経過後も顕著な輝度の低下は見られなかった。

【0074】〔実施例8〕実施例4と同様にして有機EL素子を作製した。次に、銅フタロシアニン系顔料（C. I. ピグメントブルー15:6）を28重量%、ジオキサジン系顔料（C. I. ピグメントバイオレット23）を2重量%、ポリ塩化ビニル樹脂（分子量20,000）を70重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、素子Bの素子が作製されていない面上にスピコートにて成膜し、風乾して1.5μmの膜厚の蛍光体層を設けた。このようにして青色蛍光有機EL装置を作製し、直流7Vの電圧を印加したところ、蛍光体層から見える光の発光輝度は310cd/m<sup>2</sup>、発光効率は2.3(lm/W)、CIE色度座標はX=0.15、Y=0.18の青色発光であることを確認した。

【0075】〔実施例9〕実施例4と同様にして有機EL素子を作製した。次に、フルオロール7GAを2重量%、ポリ塩化ビニル系樹脂（分子量20,000）を98重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、素子Bの素子が作製されていない面上にスピコートにて成膜し、風乾して6.5μmの膜厚の蛍光体

層を設けた。このようにして青色蛍光有機EL装置を作製し、直流7Vの電圧を印加したところ、蛍光体層から見える光の発光輝度は1120cd/m<sup>2</sup>、発光効率は8.4(lm/W)、CIE色度座標はX=0.24、Y=0.62の緑色発光であることを確認した。

【0076】〔比較例1〕実施例1で用いたガラス基板上に実施例1と同様に正孔注入材料としてMTDAT A、NPD、青色蛍光材料としてDPVBi、青色蛍光材料に添加する蛍光物質としてPAVBi、電子注入材料としてAlq、電極としてAl:Li合金を用い蒸着法により順次積層した。このようにして作製された素子に直流7.0Vを印加したところ、2.0mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れた。発光輝度は160cd/m<sup>2</sup>、発光効率は3.6(lm/W)であった。この際発光スペクトルは図10に示すとおりであり、その半値幅は66nmであった。次に実施例1と同様の方法で上記の素子に蛍光体層（赤）を塗り、直流7.0Vの電圧を印加したところ、蛍光体層から見える光の発光輝度は32cd/m<sup>2</sup>、発光効率は0.72lm/W、CIE色度座標はX=0.63、Y=0.35の赤色発光であることを確認した。

【0077】〔比較例2〕比較例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。次いで比較例1と同様な方法で、カラーフィルタ層（青）を塗り、直流7.0Vの電圧を印加したところ、カラーフィルタから見える光の発光輝度は80cd/m<sup>2</sup>、発光効率は1.8(lm/W)、CIE色度座標はX=0.15、Y=0.18の青色発光であることを確認した。

【0078】〔比較例3〕比較例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。次いで比較例2と同様な方法で、蛍光体層（緑）を塗り、直流8Vの電圧を印加したところ、蛍光体層から見える光の発光輝度は180cd/m<sup>2</sup>、発光効率は4.0(lm/W)、CIE色度座標はX=0.24、Y=0.62の緑色発光であることを確認した。

【0079】実施例1～3、4～6、7～9、比較例1～3のそれぞれの場合の青色、緑色、赤色の発光効率を表1に示す。すなわち、本発明の有機EL素子（実施例1～3、4～6、7～9）から三原色を発光させた場合、従来の青色素子から発光させた場合と比べ、全ての発光色に関して効率が高いことが明らかになった。

【0080】

【表1】

|         | 青色発光効率      | 緑色発光効率      | 赤色発光効率        |
|---------|-------------|-------------|---------------|
| 実施例 1～3 | 2. 0 (1m/W) | 9. 6 (1m/W) | 2. 1 (1m/W)   |
| 実施例 4～6 | 2. 3 (1m/W) | 8. 4 (1m/W) | 2. 1 (1m/W)   |
| 実施例 7～9 | 2. 0 (1m/W) | 9. 6 (1m/W) | 2. 1 (1m/W)   |
| 比較例 1～3 | 1. 8 (1m/W) | 4. 0 (1m/W) | 0. 7 2 (1m/W) |

【0081】〔実施例 10〕25mm×75mm×1.1のガラス基板上に厚さ120nm、20Ω/□の透明電極としてのITOを10mm×60mmの範囲において4.5mmピッチ(4.0mm、1.0mmギャップ)のストライプ上に成膜できるようなマスクを介して、スパッタリングにて成膜した。この基板をイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄し、さらに純水で5分間超音波洗浄した後、UVイオン洗浄機(サムウインターナショナル社製)にて基板温度150℃で20分間洗浄した。この基板を窒素ガスで乾燥して、市販の蒸着装置〔日本真空技術社製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに正孔注入材料としてMTDATA、NPD、青色発光材料としてDPVBi、青色発光材料に添加する蛍光物質としてPAVBi、緑色発光材料としてAlq、緑色発光材料に添加する蛍光物質としてクマリン6、電子注入材料としてAlqをそれぞれ仕込み、陰極の電子注入性金属としてAl:Li合金(3at%)をタングステン製フィラメントに装着した。その後、真空槽を $5 \times 10^{-7}$  torrまで減圧後、10mm×60mmの範囲がベタ成膜できるようなマスクを介して、以下の手順で順次積層していった。まず正孔注入層としてMTDATAを蒸着速度0.1～0.3nm/S、膜厚300nm、NPDを蒸着速度0.1～0.3nm/S、膜厚20nm順次蒸着した。次に青色発光層としてDPVBiを蒸着速度0.1～0.3nm/S、膜厚25nmで蒸着し、その中にPAVBiを蒸着速度0.003nm/S～0.009nm/Sの蒸着速度で同時蒸着して含有させた。次に緑色発光層としてAlqを蒸着速度0.1～0.3nm/S、膜厚25nmで蒸着し、その中にクマリン6を蒸着速度0.003～0.009nm/Sの速度で同時蒸着して含有させた。次に電子注入層としてAlqを蒸着速度0.1～0.3nm/S、膜厚20nmで蒸着した。次に10mm×60mmの範囲において1.4mmのライン、3.1mmストライプ上に成膜できるようなマスクを介して、電極のパターンを成膜した。なおここで、陰極が透明電極と直交し、かつ、それぞれの電極の端子がとれるようにマスクを配置した。陰極としては、Al:Liペレットを加熱しAl:Li電極を蒸着形成し

た。膜厚は200nmであった。次にこの基板上の電極と透明電極の交差範囲(10mm×60mm)の周辺部にディスペンサーにて、エポキシ系二液混合型接着剤(CIBA-GEIGY社製アルダイト)を1mm幅で一部間隙を開けて塗布した。この上に25mm×75mm×1.1mmのガラス板を貼り合わせ、接着剤を硬化させた。次いで、窒素雰囲気下、フッ化炭化水素(住友スリーエム社製フロリナート)を注射針にて先の硬化した接着剤の隙間から注入した。次いで隙間にさらに先の接着剤を充填し、先と同様に硬化させた(基板C)。次に、0.7重量%のクマリン6、0.7重量%のベシックバイオレット11、及び0.7重量%のローダミン6Gを含むメラミン樹脂系顔料とポリ塩化ビニル系樹脂(分子量20,000)をシクロヘキサノンに溶かしたインキ(粘度8,000cp、メラミン樹脂の濃度は固形分中43%)を用い、基板Cの素子が作製されていない面上に1.4mmライン、3.1mmギャップのストライプパターンが得られるスクリーン板を介して有機EL素子の電極と位置合わせしてスクリーン印刷し、風乾して17μmの膜厚の蛍光体層を得た。次に、銅フタロシアニン系顔料(C. I. ピグメントブルー15:6)を28重量%、ジオキサジン系顔料(C. I. ピグメントバイオレット23)を2重量%、ポリ塩化ビニル樹脂(分子量20,000)を70重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、素子Bの素子が作製されていない面上に1.4mmライン、3.1mmギャップのストライプパターンが得られるスクリーン板を介して有機EL素子の電極と位置合わせしてスクリーン印刷し、風乾して1.5μmの膜厚のカラーフィルタ層(青)を得た。次に、フルオロール7GAを2重量%、ポリ塩化ビニル系樹脂(分子量20,000)を98重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、1.4mmライン、3.1mmギャップのストライプパターンが得られるスクリーン板を介し、有機EL素子の電極と位置合わせしてスクリーン印刷し、風乾して6.5μmの膜厚のカラーフィルタ層(緑)を得た。このようにして、有機EL多色装置(ドットマトリクス型)を作製し、直流7.0Vの電圧を印加したところ、電圧を印加した透明電極と電極の交差部分が発光

し、蛍光体層（緑）から見える光の蛍光体層から見える光の発光輝度は $2570\text{cd/m}^2$ 、発光効率 $8.2\text{ (lm/W)}$ 、CIE色度座標は $X=0.24$ 、 $Y=0.62$ で緑色の発光が出ていることを確認した。また、カラーフィルタ（青）から見える光の輝度は $570\text{cd/m}^2$ 、発光効率 $1.81\text{ (lm/W)}$ 、CIE色度座標は $X=0.15$ 、 $Y=0.15$ で青色の発光が出ていることを確認した。また、蛍光体層（赤）から見える光の発光輝度は $570\text{cd/m}^2$ 、発光効率は $1.81\text{ (lm/W)}$ 、CIE色度座標は $X=0.630$ 、 $Y=0.34$ であることを確認した。

#### 【0082】

【発明の効果】以上説明したように本発明によって、高輝度、高効率及び長寿命の有機EL発光装置及び多色発光装置を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL発光装置の一実施形態を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の有機EL発光装置の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

【図3】本発明の有機EL発光装置の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

【図4】本発明の有機EL発光装置の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

【図5】本発明の多色発光装置の一実施形態を模式的に示す説明図である。

【図6】本発明の多色発光装置の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

【図7】実施例1で得られた有機EL素子の発光スペク

トルを示す説明図である。

【図8】実施例4で得られた有機EL素子の発光スペクトルを示す説明図である。

【図9】実施例7で得られた有機EL素子の発光スペクトルを示す説明図である。

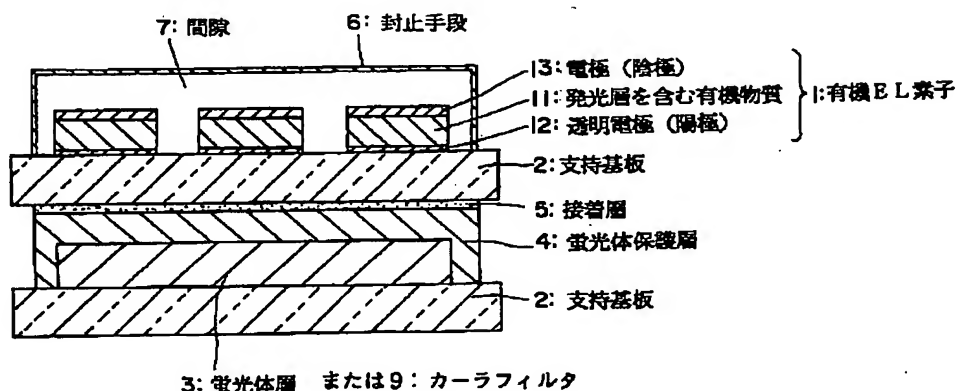
【図10】比較例1で得られた有機EL素子の発光スペクトルを示す説明図である。

【図11】本発明における青緑色の意味をCIE色度座標の領域を用いて示す説明図である。

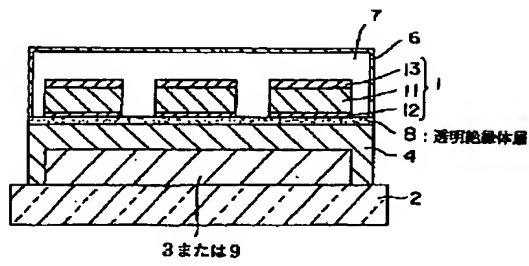
#### 【符号の説明】

- 1 有機EL素子
- 2 支持基板
- 3 蛍光体層
- 4 蛍光体保護層
- 5 接着層
- 6 封止手段
- 7 間隙
- 8 透明絶縁体層
- 9 カラーフィルタ（青）
- 10 透光性媒体
- 11 発光層を含む有機物層
- 12 透明電極（陽極）
- 13 電極（陰極）
- 20 色変換部材
- 21 遮光層
- 22 色変換層
- 30 有機EL発光部材
- 41 透光性支持基板

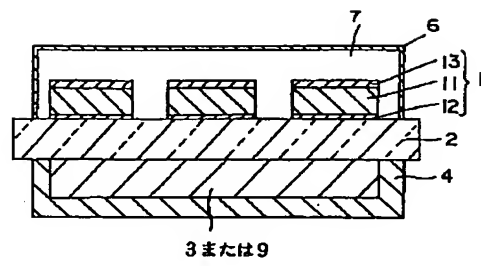
【図1】



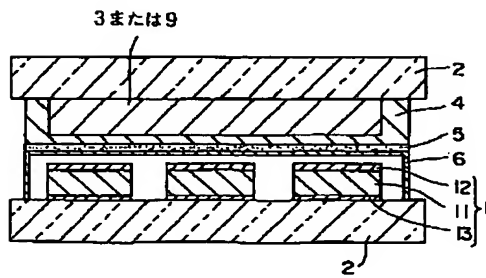
【図2】



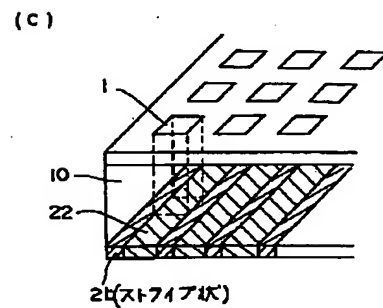
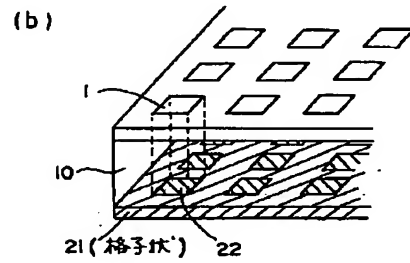
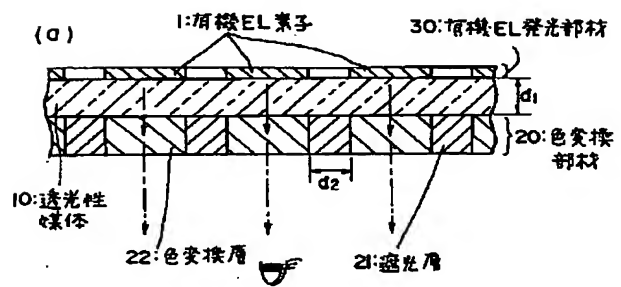
【図3】



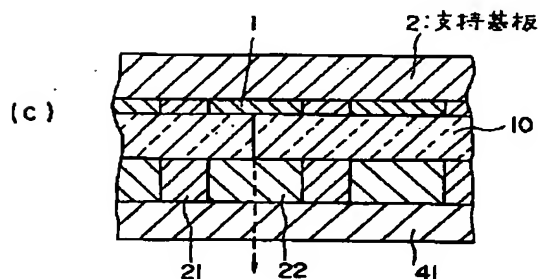
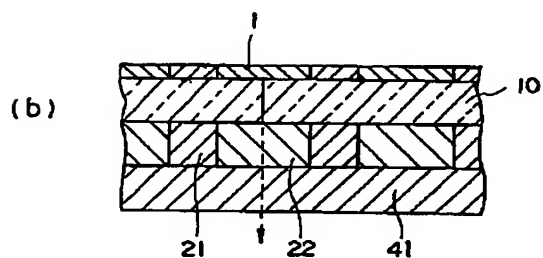
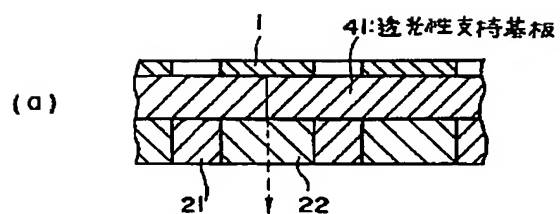
【図4】



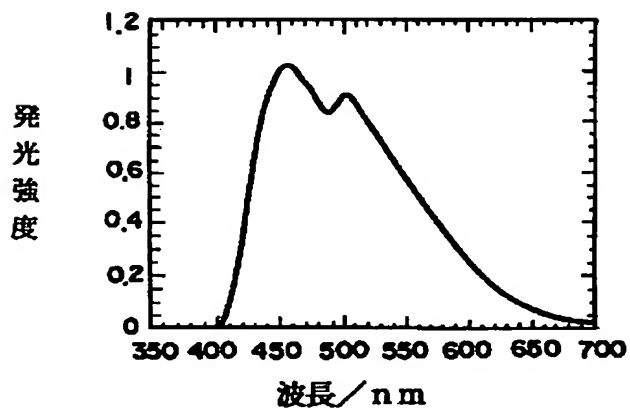
【図5】



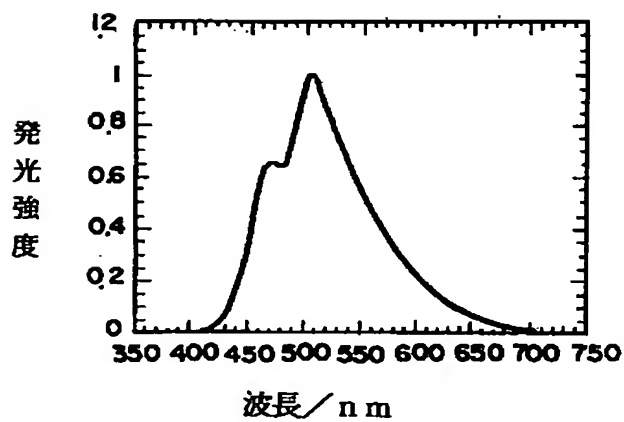
【図 6】



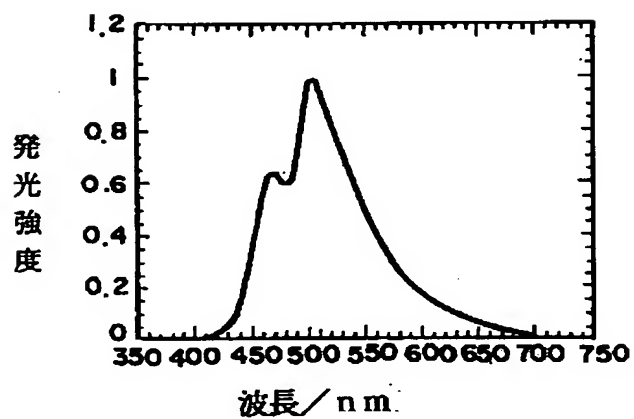
【図 8】



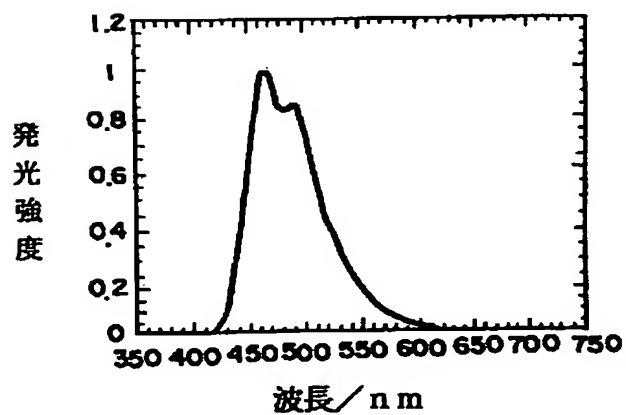
【図 7】



【図 9】



【図 10】



【図 11】

